

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): OKI, Kazuo et al.

Application No.:

Group:

Filed: December 18, 2001

Examiner:

For: BASE PARTICLES AND DETERGENT PARTICLES



LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

December 18, 2001  
1422-0511P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-384526	12/18/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY

Reg. No. 32,881

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/cqc

BSIUB 703-205-8000  
OKI et al.

1422-0511P  
December 18, 2001

日 本 国 特 許 庁

1081

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-384526

出 願 人

Applicant(s):

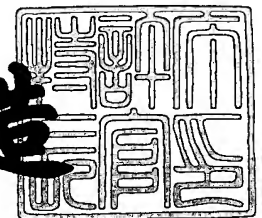
花王株式会社



2001年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057826

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP00-1112

【提出日】 平成12年12月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 3/04

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 隠岐 一雄

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 細川 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 山口 修

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 水澤 公宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012367

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ベース顆粒群及び洗剤粒子群

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29 % 以下であるゼオライト、(B) 水溶性ポリマー、(C) 水溶性塩類、及び (D) 5 重量 % 以下の界面活性剤を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤担持用ベース顆粒群。

【請求項 2】 (A) 成分が、アルミ源及び／又はシリカ源をアルカリ土類金属存在下で攪拌合成して、得られるものである、請求項 1 記載のベース顆粒群。

【請求項 3】 ベース顆粒群の 10 分後のカチオン交換能が  $190\text{mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上の請求項 1 又は 2 記載のベース顆粒群。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 いずれか記載のベース顆粒群を含む洗剤粒子群。

【請求項 5】 平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29 % 以下である衣料用洗剤配合用ゼオライト。

【請求項 6】 (A) 平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29 % 以下であるゼオライトを 1 ～ 90 重量 %、(B) 水溶性ポリマーを 2 ～ 25 重量 %、(C) 水溶性塩類を 5 ～ 75 重量 %、(D) 界面活性剤を 0 ～ 5 重量 % 配合して得られる界面活性剤担持用ベース顆粒群の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、洗浄性能の改善された、主として衣料用洗剤の性能向上のために有用な界面活性剤担持用ベース顆粒群（以下、ベース顆粒群という）、洗剤粒子群及び前記ベース顆粒群の製造方法に関する。また、本発明は、衣料用洗剤配合用ゼオライトに関する。

【0002】

【従来技術】

1980年代後半の粉末洗剤の高密度化は、そのコンパクトさが輸送ないし持ち運び並びに収納性に大きく寄与するものであったため、現在ではコンパクト洗剤（高密度洗剤）が主流を占めるようになっている。

#### 【0003】

高密度洗剤の製法に関しては、これまで数多くの検討がなされているが、その一つに例えばW099/29830号に開示されているような噴霧乾燥して得られるベース顆粒群に界面活性剤を担持させて洗剤粒子群を得るという技術がある。この洗剤粒子群は、溶解及び崩壊性が高いことが特徴である。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記のような高速溶解及び崩壊性は、洗浄性能の向上に有利に働くことから、本発明者らはさらに該洗剤粒子群の溶解及び崩壊性と洗浄性能との関係について詳細に研究してきた。その結果、水不溶性無機物として配合するゼオライトが該洗剤粒子の洗浄性能に大きく影響することを初めて見出した。即ち、カチオン交換能が同等のA型ゼオライト6種をベース顆粒群に配合し、洗剤粒子群を調製し、その洗浄性能を測定したところ、それらを配合して得られるベース顆粒群が発現するカチオン交換能が異なり、それが該ベース顆粒群から調製される洗剤粒子群の洗浄性能に多大な影響を及ぼすことが明らかとなった。そこで、本発明者らは、このようなベース顆粒群のカチオン交換能を変化させる因子及び原因を追求した結果、配合するゼオライトの凝集形態が大きく影響しており、ゼオライト単体の一次粒子が凝集して得られる二次凝集体の凝集粒径分布が均一なものほど、それを配合したベース顆粒群のカチオン交換能が高くなることを初めて見出した。そして上記ゼオライトよりも凝集粒径分布の均一なゼオライトを調製し、ベース顆粒群に配合したところ、該ベース顆粒群はこれまでにない高いカチオン交換能を発現することが確認された。

#### 【0005】

ゼオライトの凝集状態は、電子顕微鏡によって認めることができる。一般にキュービックあるいは球状の一次粒子が集合し、二次凝集体を形成しているのが確認されるが、二次凝集体の粒径を測定することにより、凝集粒径分布が得られ、

それに統計処理をほどこすことにより、凝集粒径分布の分散度合いがわかる。すなわち凝集粒径分布の分散度合いを表す尺度として標準偏差を用いるのが便利であるが、ただしこれは平均凝集粒径が同一のものの比較にのみ適応でき、平均凝集粒径が異なるものどうしの場合には、凝集粒径分布の標準偏差を平均凝集粒径で割った値（ときに100をかけて%で表すこともあり、これを統計学では変異係数と呼んでいる）が分散を表す尺度となる。

## 【0006】

上記6種のゼオライトの凝集粒径分布の変異係数は30.5%～64.9%であり、そして、変異係数が小さいもの（すなわち凝集粒径分布が均一のもの）の順に、それを添加したベース顆粒群のカチオン交換能が高く、得られる洗剤粒子群の洗浄性能が高いことが確認された。

## 【0007】

洗剤ビルダー用のゼオライトにおいて、以前より凝集粒径分布が狭いものが好適であることは公知である。例えば、特開昭53-102898号公報記載の製造方法において得られるゼオライトは狭い凝集粒径分布を有するものであるが、凝集粒径分布を狭くする理由として、余りに微細な粒子は織物に固着し、粗大な粒子は沈降する傾向があるからであり、衣料用洗剤用ゼオライトとして衣服残留性の観点から凝集粒径分布を狭くすることが目的である。また、特開昭54-147200号公報記載の製造方法によって得られるゼオライトも衣服沈着性等の観点から、概ね1～5 $\mu\text{m}$ の凝集粒径を有するものが開示されている。以上のように、従来公知のゼオライトは、その凝集粒径分布が狭くされているが、その変異係数は29.9～43.0であり、29%以下となるような粒径分布が非常に均一なゼオライトは開示されていない。なおW099/29830号に於いても東ソー（株）製ゼオライト（平均凝集粒径3.5 $\mu\text{m}$ 、変異係数が30.5%のもの）がベース顆粒群に配合されている。従って、本発明のようにベース顆粒群のカチオン交換能を向上させる効果はなく、洗浄性能は不十分であった。

## 【0008】

従って、本発明は、カチオン交換能に優れたベース顆粒群、及び該ベース顆粒群の製造方法、該ベース顆粒群の製造方法に使用する衣料用洗剤配合用ゼオライ

ト、並びに洗浄性能に優れた洗剤粒子群を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

〔1〕 (A) 平均凝集粒径が  $15\mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29% 以下であるゼオライト、(B) 水溶性ポリマー、(C) 水溶性塩類、及び (D) 5 重量% 以下の界面活性剤を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤担持用ベース顆粒群、

〔2〕 前記〔1〕記載のベース顆粒群を含む洗剤粒子群、

〔3〕 平均凝集粒径が  $15\mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29% 以下である衣料用洗剤配合用ゼオライト、並びに

〔4〕 (A) 平均凝集粒径が  $15\mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29% 以下であるゼオライトを 1 ~ 90 重量%、(B) 水溶性ポリマーを 2 ~ 25 重量%、(C) 水溶性塩類を 5 ~ 75 重量%、(D) 界面活性剤を 0 ~ 5 重量% 配合して得られる界面活性剤担持用ベース顆粒群の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

(I) ベース顆粒群

本発明のベース顆粒群は、(A) 平均凝集粒径が  $15\mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29% 以下であるゼオライト、(B) 水溶性ポリマー、(C) 水溶性塩類、(D) 5 重量% 以下の界面活性剤を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られるものである。(A) ~ (D) の物質について以下に説明する。

【0011】

(A) ゼオライト

本発明の平均凝集粒径が  $15\mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が 29% 以下であるゼオライト（以下「本発明ゼオライト」と表記する）としては、例えば A 型、X 型、Y 型、P 型等が挙げられるが、中でも洗剤用ビルダーとして一般にカチオン交換能に優れる A 型ゼオライトが好ましい。A 型ゼオライトとは X



線回折パターンが J C P D S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) によって提示された 4 A 型ゼオライト (No. 3 8 - 2 4 1) に示される位置に回折ピークを有するものである。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明ゼオライトの凝集粒径の測定は、後述の実施例中 (1 - 2) に記載の顕微鏡法により行う。顕微鏡には走査型電子顕微鏡を用い、ゼオライトの一次粒子どうしが接触して集まっている凝集粒子の粒径の最大距離 (最長径ともいう) を凝集粒径とする。この手法で測定した凝集粒径は通常分布を有しており、個数基準の頻度分布が得られる。この個数基準分布の長さの平均径を平均凝集粒径 D とする。本発明ゼオライトの平均凝集粒径は、衣服への沈着を防止する観点から  $15 \mu\text{m}$  以下であり、 $13 \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

また、前記個数基準分布から標準偏差  $\sigma$  が算出でき、変異係数は、式：

$$(\text{変異係数}) = [(\text{標準偏差 } \sigma) \div (\text{平均凝集粒径 } D)] \times 100$$

で算出される。この変異係数は凝集粒子の分布状態の指標であり、この値が小さいほど粒子径のばらつきは少なく均一な粒度分布を示すものと判断される。本発明ゼオライトの変異係数は、それらを添加して得られるベース顆粒群のカチオン交換能を向上させる観点から、29%以下であり、28%以下が好ましく、25%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明ゼオライトは、以下のような手法によって製造することが出来る。

- (1) 原料ゼオライトを粉碎する。
- (2) 原料ゼオライトを分級する。

#### 【 0 0 1 5 】

上記 (1) 及び／又は (2) の手法に用いる原料ゼオライトとしては、変異係数が 29% を超えるものであれば特に限定はないが、市販の洗剤ビルダー用ゼオライト等を用いることができる。原料ゼオライトのカチオン交換能は、 $\text{CaCO}_3$  換算で  $100 \text{ ppm}$  の塩化カルシウム水溶液 (温度は  $10^\circ\text{C}$ ) に原料ゼオライトを  $0.4 \text{ g/L}$  の濃度となるよう添加し、1 分間または 10 分間カチオン交換

した際のCaイオン交換量で評価する（詳細な測定方法は後述の実施例中の（1-3）に記載した）。原料ゼオライトの1分後のカチオン交換能としては、上記（1）及び／又は（2）の手法で得られる本発明ゼオライトのカチオン交換能を優れたものにする観点から、後述の実施例中の（1-3）記載の測定方法で測定される値が、 $70\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上が好ましく、 $80\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $100\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上が特に好ましい。また、原料ゼオライトの10分後のカチオン交換能としては、 $170\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上が好ましく、 $180\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $190\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

## 【0016】

また、原料ゼオライトの一次粒子径としては、後処理で得られる本発明ゼオライトのカチオン交換速度を向上させる観点から、実施例中（1-1）に記載の測定方法により測定される値が、 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

## 【0017】

次に上記（1）及び（2）の手法の詳細を順に説明する。

まず（1）手法であるが、粉碎法としては、例えば、化学工学会編化学工学便覧（丸善、1988年）第五版826～838頁に記載の粉碎機を用いることができる。湿式粉碎でも乾式粉碎でも良いが、洗浄剤組成物に本発明ゼオライトをスラリー状で配合する場合は、生産工程簡略化の観点から湿式粉碎がより好ましい。湿式粉碎に用いる分散媒として、水以外にエタノール等のアルコール溶媒、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤、ポリマー分散剤等を単独又はこれら2種以上の混合溶液として用いることができる。湿式粉碎する場合、生産性の観点からスラリー溶液中の原料ゼオライトの濃度は5重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましい。また湿式粉碎時の原料ゼオライトスラリーのハンドリング性の観点や粉碎後のゼオライトの再凝集防止の観点からスラリー溶液中の原料ゼオライトの濃度は60重量%以下が好ましく、50重量%以下がより好ましい。粉碎後の本発明ゼオライトの平均凝集粒径として、粉碎前の原料ゼオライトの一次粒子径と同等以上であることが好ましい。平均凝集粒径が粉碎前の原料ゼオ

ライトの一次粒子径より小さくなるまで粉碎した場合、ゼオライトの一次粒子の崩壊によりゼオライトの構成イオン（例えばSi、Al、Na等）が大量に溶出してしまふ。その結果、洗浄剤組成物に配合した場合、分散性の低下や洗浄性能の低下等をもたらす。また、一次粒子の崩壊を伴うような過粉碎は粒子の凝集等を促進させるため、凝集粒径が不均一になり、変異係数の増加がおこりやすく、本発明ゼオライトを得るには好ましくない。

## 【0018】

次に（２）の方法について説明する。原料ゼオライトの凝集粒径分布の均一化は、分級によっても行なわれる。分級法としては、例えば、化学工学会編化学工学便覧（丸善、1988年）第五版795～809頁に記載の分級法を用いることができる。湿式分級でも乾式分級でも良いが、分級精度の観点から湿式分級が好ましい。湿式分級する場合の分散媒として、水以外にエタノール等のアルコール溶媒等も用いることができる。湿式分級する場合、分級時のスラリー中の原料ゼオライトの濃度は、生産性の観点から、5重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましい。また、分級精度の観点から、40重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。例えば、原料ゼオライトの濃度が20重量%の水溶液において、重力沈降を利用して20℃下で分級する場合、分級精度の観点から沈降時間としては、1～24時間が好ましく、6～18時間がより好ましい。また、分級精度が低い場合、再度、分散媒を供給し均一分散させ分級を繰り返し行なうことにより分級精度を上げることもできる。

## 【0019】

なお、上記の凝集粒径分布が均一な本発明ゼオライトを製造する以上の２つの方法はそれぞれ単独で行っても良いし、組み合わせて行ってもよい。

## 【0020】

以上のような（１）や（２）の手法のように、原料ゼオライトに２次処理を施すことによって、本発明ゼオライトが得られるが、以下に記載の製造方法により、（１）や（２）等の処理を施さずに、直接本発明ゼオライトを得ることができる。この手法は分級や粉碎といった２次処理工程が不要なため、特に好ましい手法である。その手法とは、以下に示すものである。

(3) アルミ源及び／又はシリカ源を、混合装置のついた循環ラインを有する反応槽の該循環ラインに供給して反応を行うゼオライトの製造方法に於いて、混合装置の周速を  $11\text{ m/s}$  以上の強撹拌を行う。

## 【0021】

具体的には、無水物の一般組成式が  $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Me}_2\text{O}_3$  (ただし、Mはアルカリ金属、Meはアルカリ土類金属を表し、 $x=0.5 \sim 1.5$ 、 $y=0.5 \sim 6$ 、 $z=0 \sim 0.1$ である) で表されるゼオライトを合成する際に、アルミ源及び／又はシリカ源を、ライン内で強撹拌をしながら合成を行うことにより、本発明ゼオライトが得られる。

## 【0022】

その際のシリカ源とアルミ源は、例えば反応の均一性や分散性の観点より溶液状のものが好ましい。例えばシリカ源としては市販の水ガラスが好適に用いられ、場合によっては水や苛性アルカリを加えることにより、組成や濃度を調整してシリカ源とする場合もある。また、アルミ源としては、例えば、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸アルカリ等が用いられ、このうち特にアルミン酸ナトリウムが好適に用いられる。これらは必要に応じて苛性アルカリ及び水を加えて適宜のモル比及び濃度に調整してアルミ源として用いられる。例えば、水酸化アルミニウム及び水酸化ナトリウムを水中に混合後加熱溶解してアルミン酸ナトリウム溶液を調製し、この溶液を水に撹拌しながら加えアルミ源溶液とすることもできる。また、このようなモル比及び濃度の調整は、例えば、反応槽に予め水を導入して、これに高濃度のアルミン酸アルカリ金属塩溶液及び苛性アルカリを加えることにより行うこともできる。

## 【0023】

また、前記シリカ源とアルミ源の反応の際にアルカリ土類金属を共存させることにより、より凝集粒径分布の均一なゼオライトが得られる。反応系に共存させるアルカリ土類金属としてはMg、Ca、Sr、Ba等が用いられ、このうちMg及びCaが好適に用いられる。これらは水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等のアルカリ土類金属塩として反応系に添加される。中でも、反応の均一性等の観点から水溶性の塩が好ましく、Mg、Ca等の塩化物水溶液が特に好適

に用いられる。これらのアルカリ土類金属塩は、シリカ源とアルミ源とを反応させている際にこれらの成分と共存していれば良いが、特に水溶液あるいはスラリー状態でシリカ源及び／又はアルミ源に予め添加しておくことが好ましく、シリカ源に添加しておくことが特に好ましい。そして次いでこれらのシリカ源とアルミ源を混合し、本発明ゼオライトの合成反応を行うことが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

前記アルカリ土類金属は、シリカ源又はアルミ源と反応して、例えば、アルカリ土類金属の珪酸塩やアルミン酸塩等の難溶性の微小核を反応系内に生成させることにより、その核を起点に均等に非晶質アルミノシリケートやゼオライトが生成し、結果として得られるゼオライトの凝集粒径分布が均一になるように作用する。

## 【 0 0 2 5 】

前記シリカ源及びアルミ源、必要であればアルカリ土類金属を反応させる際の仕込み組成としては、例えば用いる原料のトータルの  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比が結晶構造安定性の観点から、0.5以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。またカチオン交換能を向上させる観点から、6以下が好ましく、4以下がより好ましく、2.5以下が特に好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

$\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比は、反応速度の観点から、0.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、また、収率の観点から、8.0以下が好ましく、4.0以下がより好ましい。この場合、M成分としてはNa、K等が好ましく、Naが特に好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

$\text{MeO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比は、凝集粒径分布の均一化の観点から、0以上が好ましく、0.005以上がより好ましく、0.01以上が特に好ましく、また、本発明ゼオライトのカチオン交換速度の観点から、0.03以下が好ましく、0.025以下が特に好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

また、前記反応時のスラリー中におけるシリカ源、アルミ源及びアルカリ土類

金属の合計の濃度としては、添加した Si、M 成分、Al 及び Me 成分を全て酸化物に換算した重量を固形分量とみなし、全含水スラリー量に対する固形分の濃度を反応濃度とした場合、生産性の観点から、10 重量%以上が好ましく、15 重量%以上が特に好ましい。また、スラリーの流動性の観点や本発明ゼオライトの過度の凝集を防ぐ観点から、60 重量%以下が好ましく、50 重量%以下が特に好ましい。

## 【0029】

以上のような仕込み組成で、以下に記載する方法により攪拌合成を行うと、本発明ゼオライトが得られる。即ち、シリカ源とアルミ源を主たる原料とし、必要であればアルカリ土類金属存在下で外部に循環系（循環ライン）を有する反応槽の該循環ライン中で原料を混合し反応を行う。混合は循環ラインに接続された混合機で行われる。その他原料として、好ましくは前記のようにアルカリ土類金属を含有する化合物をシリカ源及び／又はアルミ源とともに予め混合して実質的に均一として循環ラインに供給し反応を行う。

## 【0030】

前記循環ラインに接続されている混合機としては、例えば、ホモミックラインミキサー、ホモミックラインミル、ホモジナイザー、タービンポンプ、渦巻きポンプ等インライン中に回転混合機構を有する混合機を用いることが好ましい。このうち特にホモミックラインミキサーやホモミックラインミルが、混合力に優れており好適に用いられる。混合機の混合力は特に限定されるわけではないが、回転するローターやタービンの周速が、好ましくは  $11\text{ m/s}$  以上、より好ましくは  $12\text{ m/s}$  以上、更に好ましくは  $15\text{ m/s}$  以上の速度で回転させ攪拌合成することが好ましい。

## 【0031】

なお、反応槽には槽内で生成するゼオライトが不均一に凝集しないように攪拌羽根を備えることが好ましい。反応槽に設置された攪拌羽根の周速は、凝集粒径分布が均一なゼオライトを生成させる観点から  $0.8\text{ m/s}$  以上が好ましく、 $2.0\text{ m/s}$  以上がより好ましく  $2.5\text{ m/s}$  以上で攪拌合成することが特に好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

また、前記混合機、反応槽及び攪拌羽根の大きさ、構造、素材等の物理的性質については、前記本発明ゼオライトを効率よく製造し得るものであれば特に限定はない。

## 【 0 0 3 3 】

反応温度は、通常  $25^{\circ}\text{C}$  ～  $100^{\circ}\text{C}$  であり、反応速度の観点から  $25^{\circ}\text{C}$  以上が好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$  以上が特に好ましい。また、エネルギー負荷や反応容器の耐圧性の観点から  $100^{\circ}\text{C}$  以下が好ましく、 $70^{\circ}\text{C}$  以下が特に好ましい。反応時間は、添加終了後 0 ～ 60 分間が好ましく、5 ～ 20 分間がより好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

以上がシリカ源およびアルミ源の反応工程であるが、この工程終了後、熟成工程を経ることにより結晶化が促進されて本発明ゼオライトが得られる。その際の熟成温度は例えば、結晶化速度の観点から  $50^{\circ}\text{C}$  以上が好ましく、 $80^{\circ}\text{C}$  以上がより好ましい。またエネルギー負荷や反応容器の耐圧の観点から、 $100^{\circ}\text{C}$  以下が好ましい。熟成時間は、例えば、生産性の観点から通常 1 ～ 300 分が好ましく、その際 X 線回折パターンの最強ピーク強度が最大となるか又はゼオライトのカチオン交換容量が最高になるまで熟成することが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

前記熟成工程においてゼオライトは結晶化するが、その際、系内スラリーの均一性が損なわれると結晶どうしが互いに不秩序に凝集してしまうことから、スラリーは常に均一混合状態を保っていることが好ましい。そのため熟成時にも反応槽の攪拌を継続し、混合機もそのまま回転させることが好ましい。また、循環ラインの循環流量について、凝集粒径分布の均一なゼオライトを生成させる観点から、循環ライン中を循環するスラリーの線速度は  $0.7\text{ m/s}$  以上が好ましく、 $1.0\text{ m/s}$  以上がより好ましく、 $1.5\text{ m/s}$  以上で攪拌合成することが特に好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

熟成終了後、得られたスラリーをろ過洗浄するか、あるいは酸で中和することにより、結晶化を終了させる。スラリーをろ過洗浄する場合、洗浄液の pH が 1

2 以下になるまで行うことが好ましい。また、スラリーを中和する場合、使用する酸としては例えば硫酸、塩酸、硝酸、炭酸ガス、しゅう酸、クエン酸、酒石酸、フマル酸等を用いることができ、中でも装置腐食やコストの観点から、硫酸及び炭酸ガスが好ましい。この場合、中和後のスラリーの pH を 7 ~ 12 に調整することが好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

上記 (3) の手法によって無水物の組成が  $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot zMeO$  (ただし M はアルカリ金属、Me はアルカリ土類金属を表し、 $x=0.5 \sim 1.5$ 、 $y=0.5 \sim 6$ 、 $z=0 \sim 0.1$  である) で表される本発明ゼオライトが得られる。

このような攪拌合成は、ゼオライトの合成において、反応工程や熟成工程で強攪拌することにより、本発明のゼオライトを得る手法である。すなわちこれは、反応工程で生成するゼオライト前駆体や熟成工程で生成するゼオライトの結晶どうしが反応あるいは熟成工程で、不均一に衝突し凝集してしまい、最終的に得られるゼオライトの凝集粒径分布が不均一になるのを防ぐための手法である。このような方法として、循環ラインと混合機を有する反応槽を用いることが最適ではあるが、ゼオライト前駆体やゼオライトの結晶どうしが、不均一に衝突することを回避するような手段であれば必ずしもそのような反応槽を用いなくてもよい。即ち、本発明の A 成分としては、アルミ源及び／又はシリカ源をアルカリ土類金属存在下で攪拌合成して得られたものが好適な例として挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

また、前記 (3) の攪拌合成方法で得られたゼオライトに後処理 (前述の (1) 粉碎及び／又は (2) 分級) を施すことによって、更に凝集粒径分布の均一なゼオライトを得ることができる。

## 【 0 0 3 9 】

以上の (1) ~ (3) の手法で得られる本発明ゼオライトの一次粒子径は、カチオン交換能を向上させる観点から、後述の実施例中 (1-1) に記載の測定方法により測定される値が、 $2 \mu m$  以下が好ましく、 $1.3 \mu m$  以下がより好ましく、 $1 \mu m$  以下がさらに好ましく、 $0.8 \mu m$  以下が特に好ましい。また、該本発明ゼオライトのカチオン交換能については、凝集粒径分布が均一なため、水中



での粒子間付着力が小さく、水中分散性が高くなり、結果としてカチオン能（特に1分後のカチオン交換能）が高いものとなる。

## 【0040】

本発明ゼオライトの1分後のカチオン交換能は、後述の実施例中（1-3）に記載の測定方法により得られる値が、 $120 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上であることが好ましく、 $150 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上がより好ましく、 $170 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上が特に好ましい。

## 【0041】

また、10分後のカチオン交換能は、後述の実施例中（1-3）に記載した方法によって得られる値が、 $190 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上が好ましく、 $200 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上がより好ましく、 $210 \text{ mgCaCO}_3 / \text{g}$  以上が特に好ましい。

## 【0042】

また、本発明ゼオライトは、一次粒子が均一に集まり凝集体を形成していることから、優れた吸油能を発現する。この吸油能はベース顆粒群の界面活性剤の担持能力を増大するうえで有効である。従って、前記本発明ゼオライトは、衣料用洗剤に好適に配合することができる。

## 【0043】

本発明ゼオライトの吸油能は、JIS K 5101法による測定法で得られる吸油能の値が、ベース顆粒群の吸油能を向上させる観点から、 $80 \text{ mL}/100\text{g}$  以上が好ましく、 $100 \text{ mL}/100\text{g}$  以上がより好ましく、 $150 \text{ mL}/100\text{g}$  が特に好ましい。

## 【0044】

ベース顆粒群中における本発明ゼオライトの含有量は、洗浄性能の観点から、1重量%以上が好ましく、5重量%以上がより好ましく、10重量%以上が特に好ましく、また、ベース顆粒の粒子強度の観点から、90重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましく、70重量%以下が特に好ましい。

## 【0045】

## (B) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとは、 $25^\circ\text{C}$ の水 $100 \text{ g}$ に対する溶解度が $0.5 \text{ g}$ 以上且つ

分子量1千以上の有機性重合体であり、洗浄性能向上及び／又はベース顆粒の粒子強度向上の効果があるものであれば、特に限定されない。例えば、カルボン酸系ポリマー、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリグリオキシ酸塩、ポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマー、可溶性澱粉、糖類等からなる群より選ばれる一種以上が好ましいものとして例示でき、中でもカルボン酸系ポリマーが洗浄性能の観点から好ましい。

## 【0046】

水溶性ポリマーのベース顆粒群中の含有量は2～25重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましく、4～15重量%が最も好ましい。この範囲であると、ベース顆粒の粒子強度が十分高いものとなり、また、洗剤組成物の溶解性の点でも好ましい。

## 【0047】

## (C) 水溶性塩類

水溶性塩類としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、沃化物、弗化物等が挙げられ、それらの塩基がアルカリ金属、アンモニウム、アミン等である水溶性無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の低分子量の水溶性有機酸塩を挙げることができる。これらの中で、炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩及び塩化物が好ましい。これらの水溶性塩類は、単独成分又は複数成分で構成されてもよく、複数成分よりなる複塩を形成してもよい。

## 【0048】

また、硫酸イオン、亜硫酸イオン等の炭酸イオンとは異なる陰イオンや、カリウムイオンやアンモニウムイオン等のナトリウムイオンとは異なる陽イオンをベース顆粒群中に混在させると、水中での非ペースト形成性の点で効果的がある。具体的には、前記陰イオンと陽イオンを含む化合物をベース顆粒群中に配合すればよい。

## 【0049】

水溶性塩類のベース顆粒群中の含有量は、5～75重量%が好ましく、10～70重量%がより好ましく、20～60重量%が最も好ましい。これらの範囲内であれば、ベース顆粒群は粒子強度が十分高いものとなり、また、洗剤粒子群の

溶解性の点でも好ましい。

#### 【0050】

##### (D) 界面活性剤

界面活性剤としては、例えば陰イオン界面活性剤が好適に用いられる。陰イオン界面活性剤としては、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知の陰イオン界面活性剤が好適に配合できる。

#### 【0051】

本発明のベース顆粒群中の界面活性剤の含有量は0～5重量%が好ましいが、ベース顆粒群に界面活性剤溶液を吸収させるような手法で洗剤粒子群を製造する場合は、ベース顆粒群の界面活性剤を吸収する能力（吸油能）を向上させる観点から、実質的に界面活性剤を含まないことが好ましい。またこのような界面活性剤を実質的に含まないベース顆粒群に本発明ゼオライトを使用することでベース顆粒群のカチオン交換能を顕著に向上させる効果がある。

#### 【0052】

##### (E) その他の成分

以上の(A)～(D)成分の他、ベース顆粒群中には、ベース顆粒群のカチオン交換能を損なわない程度に、市販のゼオライト等のゼオライトを配合してもよい。なお、ベース顆粒群のカチオン交換能を損なわない程度とは、後述するベース顆粒群の好適なカチオン交換能の範囲外にならないということを意味する。また、ベース顆粒群は、蛍光染料、顔料、染料等の補助成分を1重量%以下の含有量で含んでも構わない。

#### 【0053】

本発明のベース顆粒群は上記(A)～(D)成分及び必要であれば(E)成分を含むスラリー、好ましくは水スラリーを噴霧乾燥して調製される。

#### 【0054】

前記噴霧乾燥に供するスラリー中において、上記(A)成分の含有量は、0.5～70重量%が好ましく、1～50重量%がより好ましく、上記(B)成分の含有量は、1～20重量%が好ましく、2～15重量%がより好ましく、上記(C)成分の含有量は、1～60重量%が好ましく、2～50重量%がより好まし

く、上記 (D) 成分の含有量は、0～4 重量%が好ましく、0～3 重量%がより好ましく、上記 (E) 成分の含有量は、0～70 重量%が好ましく、0～60 重量%がより好ましい。スラリーの残部は水であることが好ましい。スラリーは、上記 (A)～(D) 成分及び必要であれば (E) 成分を水に添加、混合することにより調製することができる。また、スラリーを噴霧乾燥する方法としては、公知の方法を用いることができる。

## 【0055】

以上のようにして得られたベース顆粒群中の水分量は、ベース顆粒群のカチオン交換能の観点から、赤外線水分計（測定条件：105℃、2時間）で測定した値が8重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下が特に好ましい。

## 【0056】

ここで、噴霧乾燥して得られるベース顆粒群中に一般的に存在する水分は、ベース顆粒中のゼオライトの凝集粒子間を液架橋するため、その架橋力によりゼオライトの凝集粒子どうしが付着し、水中でのゼオライトの分散性が低下して、ゼオライト単体のカチオン交換能がベース顆粒群のカチオン交換能に直接反映されなくなる。このような液架橋によるゼオライトの分散性低下を防ぐ手段として、本発明ゼオライトをベース顆粒群の原料スラリーに添加することが有効である。液架橋による2粒子間の付着力は2つの粒子の半径比に影響され、半径比が大きい（2つの粒子の粒径の差が大きくなる）程、液架橋力は強くなる。つまり液架橋力が最小になるのは2つの粒子が同等の大きさ、つまり粒径分布の均一な場合である。従って、本発明ゼオライトを添加したベース顆粒群は、ベース顆粒群中の残留水分による液架橋力が小さく、その結果ベース顆粒群中のゼオライトは水中で容易に分散し、ゼオライトの有するカチオン交換能を速やかに発現するため、ベース顆粒群は高いカチオン交換能を発現する。

## 【0057】

ベース顆粒群のカチオン交換能とは、 $\text{CaCO}_3$  換算で100ppmの塩化カルシウム水溶液（温度は10℃）に160℃で1時間乾燥させたベース顆粒を0.35g/Lの濃度となるよう添加し、3分間または10分間カチオン交換した

際のCaイオン交換量で評価する（詳細な測定方法は後述の実施例中の（2-1）に記載した）。ベース顆粒群の3分後のカチオン交換能は、洗浄性能の観点から、後述の実施例中の（2-1）に記載の測定方法によって得られる値が140 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上が好ましく、145 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上がより好ましく、150 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上が特に好ましく、160 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上が更に好ましい。

## 【0058】

また、ベース顆粒群の10分後のカチオン交換能は、洗浄性能の観点から、後述の実施例中の（2-1）に記載の測定方法によって得られる値が190 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上が好ましく、195 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上がより好ましく、200 mgCaCO<sub>3</sub> / g以上が特に好ましい。

## 【0059】

以上のように、ベース顆粒群は高いカチオン交換能を有し、そのため該ベース顆粒群を含む粉末洗剤（洗剤粒子群）は、高い洗浄性能を発現する。

## 【0060】

## (II) 洗剤粒子群

本発明の洗剤粒子とは、本発明のベース顆粒、必要であれば界面活性剤及び洗剤ビルダー等を含有してなる粒子をいい、洗剤粒子群はその集合体をいう。本発明の洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群、又は多核洗剤粒子群のいずれの態様も取り得るが、好ましくは単核性洗剤粒子群である。ここで洗剤粒子群は、本発明のベース顆粒群100重量部に対し、界面活性剤が1～100重量部担持されてなるものが好ましく、該洗剤粒子群の平均粒径は150～750 μm、嵩密度は500 g/L以上が好ましい。

## 【0061】

界面活性剤としては、例えば、陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤が好ましい。陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤は単独で用いることもできるが、両者を混合して用いるのがより好ましい。また両性界面活性剤や陽イオン界面活性剤を目的に合わせ併用することもできる。また、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤を洗剤粒子群に5～25重量%配合すると、

水中での非ペースト形成の点で効果が発揮される。

【0062】

上記界面活性剤（陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤）は例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知の界面活性剤を用いることが出来る。

【0063】

また、例えば、上記陰イオン界面活性剤を配合する場合は、酸型で配合し、別途アルカリを添加するような方法により配合してもよい。

【0064】

本発明の洗剤粒子群には、上記界面活性剤の中に粘度調整剤として水溶性有機溶剤を含有させても良い。水溶性有機溶剤としては、例えばポリエチレングリコール等が好適に用いられる。

【0065】

水溶性有機溶剤の配合割合は、界面活性剤100重量部に対して1～50重量部が好ましく、5～30重量部がより好ましい。この配合割合では界面活性剤の粘度が、ベース顆粒に吸収されやすく、かつ染み出しにくい粘度となる観点から好適である。

【0066】

前記洗剤ビルダーとは、界面活性剤以外の、粉末状の洗浄力強化剤を意味し、具体的には、ゼオライト（本発明ゼオライトも含む）、非結晶性アルミノシリケート、クエン酸塩等のカチオン交換能を有する基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性アルカリ金属ケイ酸塩等のカチオン交換能とアルカリ能いずれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等を示す。

【0067】

当該洗剤ビルダーの使用量としては、ベース顆粒群100重量部に対して0.5～12重量部が好ましく、1～8重量部がさらに好ましい。当該洗剤ビルダーの使用量はこの範囲において、洗剤粒子の流動性を高めたり、保存時の耐ケーキング性に優れるといった観点から好適である。

## 【 0 0 6 8 】

洗剤粒子群の製造方法としては、公知の方法を用いることができるが例えば、界面活性剤を前記ベース顆粒群に吹きかけ、必要であれば洗剤ビルダーをさらに添加する方法が挙げられる。

## 【 0 0 6 9 】

## 【実施例】

実施例及び比較例における測定値は次に示す方法により測定した。

## (1) ゼオライトの評価方法

## (1-1) 一次粒子径

走査型電子顕微鏡（島津製作所（株）製、SUPERSCAN-220、以下同じ）により倍率5000倍で撮影したゼオライトのSEM像をもとに、1個の粒子として確認されるもの（図2の小さな丸で囲んだ部分）50個以上をデジタイザー（グラフテック社製、デジタイザーKW3300、以下同じ）を用いて、粒子の最長幅の測定を行った。得られた測定値の平均値を一次粒子径とした。

## 【 0 0 7 0 】

## (1-2) 平均凝集粒径及び凝集粒径分布の変異係数

走査型電子顕微鏡を用いて、1000倍で撮影したゼオライトのSEM像（例えば図1）中、一次粒子の集合体（図2の大きな丸で囲んだ部分）を凝集粒子とし、その最長径をデジタイザーにより、測定した。得られた50個以上の凝集粒子の粒子径の個数平均値を平均凝集粒径（D）とした。また凝集粒子の粒径分布より標準偏差（ $\sigma$ ）を算出し、標準偏差（ $\sigma$ ）÷平均凝集粒径（D）×100を算出し、この値を変異係数（単位は%）とした。

## 【 0 0 7 1 】

## (1-3) ゼオライトのカチオン交換能

100 mL ビーカーに10℃塩化カルシウム水溶液（ $\text{CaCO}_3$  換算で100 ppm）100 mL 加え、30mm×8mm のスターラーピースにより400 r/min の回転数で攪拌する。次に試料（ゼオライトが粉末の場合0.04 g、水スラリーであれば、固形分換算で0.04 g 分）を精秤し、攪拌されている塩化カルシウム水溶液の中に投入する。10℃で所定時間（1分間または10分間）攪拌したのち、

0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過を行う。ろ液 10 mL を取って、ろ液中の Ca 量を EDTA 滴定により測定し、下記の計算式により 1 分後または 10 分後で試料 1 g 当たりがイオン交換した Ca 量 ( $\text{CaCO}_3$  換算) をもとめ、ゼオライトの 1 分後または 10 分後のカチオン交換能とした。

ゼオライトの 1 分後または 10 分後のカチオン交換能 =  $(B - V) \times M \times 100.09 \times 100 / 10) \div S$

B : ブランク (塩化カルシウム溶液 ( $\text{CaCO}_3$  換算で 100 ppm)) の EDTA 滴定量 (mL)

V : サンプル溶液の EDTA 滴定量 (mL)

M : EDTA モル濃度 (mol/L)

100.09 :  $\text{CaCO}_3$  の分子量 (g)

100 : 測定に用いた塩化カルシウム溶液量 (mL)

10 : 被滴定液量 (mL)

S : ゼオライト粉末量 (g)

【0072】

## (2) ベース顆粒群の評価方法

### (2-1) ベース顆粒群のカチオン交換能

ベース顆粒群 3g をガラス製シャーレにはかりとり、乾燥機で 160℃、1 時間乾燥させる。そのうち 0.35 g を精秤し、10℃ の塩化カルシウム水溶液 ( $\text{CaCO}_3$  換算で 100 ppm) 1000 mL 中に添加する。10℃ の恒温下、400 r/min で 3 分間または 10 分間攪拌後、0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、ろ液 10 mL 中の Ca 量を EDTA 滴定により測定し、次式からベース顆粒群中のゼオライト 1 g 当たりが 3 分後または 10 分後でイオン交換した Ca 量 ( $\text{CaCO}_3$  換算) をベース顆粒群の 3 分後または 10 分後のカチオン交換能とした。

ベース顆粒群の 3 分後または 10 分後のカチオン交換能 =  $(B - V) \times M \times 100.09 \times 1000 / 10) \div S$

B : ブランク (塩化カルシウム溶液 ( $\text{CaCO}_3$  換算で 100 ppm)) の EDTA 滴定量 (mL)



V : サンプル溶液の EDTA 滴定量 (mL)

M : EDTA モル濃度 (mol/L)

100.09 :  $\text{CaCO}_3$  の分子量 (g)

1000 : 測定に用いた塩化カルシウム溶液量 (mL)

10 : 被滴定液量 (mL)

S : ベース顆粒群中に含まれるゼオライト量 (g)

### 【0073】

#### (3) 洗剤粒子群の評価方法 (洗浄性能)

人工汚染布の調製 : 下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、特開平7-270395号公報に準じてグラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量  $58 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 、塗布速度  $1.0 \text{ m/min}$ 、乾燥温度  $100^\circ\text{C}$ 、乾燥時間1分で行った。布は木綿金巾2003布 (谷頭商店製) を使用した。

### 【0074】

(人工汚染布の組成) (なお、%は重量%を示す)

ラウリン酸 0.44%、ミリスチン酸 3.09%、ペンタデカン酸 2.31%、パルミチン酸 6.18%、ヘプタデカン酸 0.44%、ステアリン酸 1.57%、オレイン酸 7.75%、トリオレイン酸 13.06%、パルミチン酸 n-ヘキサデシル 2.18%、スクアレン 6.53%、卵黄レシチン液晶物 1.94%、鹿沼赤土 8.11%、カーボンブラック 0.01%、水道水はバランス量。

### 【0075】

(洗浄条件及び評価方法)

評価に使用する洗剤粒子群 22 g をはかりとった。次に衣料 (木綿の肌着) 2.2 kg を用意した。次に上記で作製した  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  の人工汚染布 10 枚を  $35 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$  の木綿台布 3 枚に縫い付け、先に用意した衣料と共に、松下電器産業 (株) 製洗濯機「愛妻号 NA-F70AP」に入れた。その上に先にはかりとった洗剤粒子群を添加し、洗濯を行った。洗濯条件は次の通りである。

洗浄コース : 標準コース、洗剤濃度 0.067%、水の硬度  $4^\circ \text{DH}$ 、水温  $20$

℃、浴比 15 L / k g。

【0076】

洗浄力は、汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の 550 nm における反射率を自記色彩計（島津製作所（株）製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、10 枚の洗浄率の測定平均値を洗浄力として示した。

洗浄率（%）＝〔（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（原布の反射率－洗浄前の反射率）〕×100

【0077】

実施例 1

図 3 の概略図に示すような攪拌合成装置（混合機 5 を有する外部循環ライン 6 を設置した反応槽 3（350 L 容のステンレス槽）を有し、循環ライン 6 へは反応槽 3 の下部から送液ポンプ 2（ダイドメタル社製、WP ポンプ、WP3WL140C0 型）を用いて送液でき、混合機 5（ラインミキサー、特殊機化工業社製、2S6 型）の入り口直前に原料槽 1（200 L 容のステンレス槽）から原料供給ライン 7 を介して原料を供給出来る）を用い以下の方法によりゼオライトの合成を行った。

【0078】

原料槽 1 に 3 号水ガラス水溶液（ $\text{Na}_2\text{O}$ ：9.68 重量%、 $\text{SiO}_2$ ：29.83 重量%）105.6 kg を入れ、長さ 210 mm の攪拌羽根 8 で 100 rpm の攪拌速度で攪拌した。ついで 48% の苛性ソーダ水溶液を 28.3 kg 入れ、更に 0.81% 塩化カルシウム水溶液 72.2 kg を入れ 50℃ に昇温した。次に反応槽 3 にアルミン酸ナトリウム水溶液（ $\text{Na}_2\text{O}$ ：21.01 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：28.18 重量%）95.0 kg 入れ、500 mm のピッチドパドル（図示せず）及びアンカーパドル（図示せず）を 1 つずつ持つ攪拌機 4 で 100 rpm の攪拌速度で攪拌しながら 50℃ に昇温した。攪拌機 4 を動かしたまま、アルミン酸ナトリウム水溶液を予め循環ライン 6 に送液ポンプ 2 にて 40 kg/min の流量（循環ラインの線速度 0.35 m/s）で循環させながら、混合機 5 の回転数を 3600 rpm（タービンの周速 16 m/s）とし、原料槽 1 の溶液を原料供給ライン 7 を介して循環ライン 6 に供給して反応を開始した。反応終了後（原料槽 1 内の全原料を添加後）、循環流量を 130 kg/min（循環ラインの線速度 1.

5 m/s) となるよう送液ポンプ2を調節し、反応により得られたスラリーを循環させながら80℃に昇温し、80℃を保持したまま60分間熟成を行った。

## 【0079】

得られたスラリーを前記攪拌合成装置から取り出し、ろ液のpHが11.4になるまでろ過洗浄し、100℃で13時間乾燥しゼオライトの粉末を得た。

## 【0080】

得られたゼオライトをX線回折装置(株式会社リガク製、RINT2500VPC)を用いて、CuK $\alpha$ 線、40kV、120mAの条件で測定し、JCPDSに提示された回折パターンに基づいて定性した結果、4A型のゼオライトであることがわかった。

## 【0081】

また、得られたゼオライトの粉末をSEMを用いて1000倍のSEM像の撮影を行った(図4(a))。図4(a)をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図4(b)に示す。得られたゼオライトの物性を表1に示す。

## 【0082】

## 実施例2

実施例1で得られたゼオライトを以下の方法で分級した。ゼオライト濃度20重量%の水溶液35kgを円筒型ステンレス製容器(内径400mm×高さ300mm)に入れ、均一に攪拌、分散させた後、20℃下、12時間静置した。容器底面より70mmの高さ分の沈殿物と230mmの高さ分の上澄み液を得た。デカンテーションにより上澄み液を除去後、ゼオライト沈殿物を得、そのうち100gを500mL容のビーカーに入れ、100℃で13時間で乾燥した。得られたゼオライトの粉末をSEMを用いて1000倍のSEM像の撮影を行った(図5(a))。図5(a)をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図5(a)に示す。得られたゼオライトの物性を表1に示す。

## 【0083】

## 実施例3

実施例1で得られたゼオライトを以下の方法で粉碎した。ゼオライト濃度40重量%の水溶液500gを5mm径ジルコニア製ボール2000gとともに、内容量1Lのボ

リスチレン製密閉容器に入れ、12時間ボールミル (300 rpm) 粉碎を行ない、得られたスラリーのうち 100 g を 500 mL 容のビーカーに入れ 100°C で 13 時間乾燥した。得られたゼオライトの粉末を SEM を用いて 1000 倍の SEM 像の撮影を行った (図 6 (a))。図 6 (a) をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図 6 (b) に示す。得られたゼオライトの物性を表 1 に示す。

## 【0084】

## 比較例 1

実施例 1 と同様の反応装置を用い、混合機 5 の回転数を 3600 rpm から 2400 rpm (タービンの周速 10.7 m/s) に減速し、反応後の熟成工程での循環流量を実施例 1 の 130 kg/min から 54.5 kg/min (循環ラインの線速度 0.64 m/s) に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で 4 A 型ゼオライトを合成した。得られた粉末を SEM を用いて SEM 像の撮影を行った (図 7 (a))。図 7 (a) をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図 7 (b) に示す。得られたゼオライトの物性を表 1 に示す。

## 【0085】

## 比較例 2

比較例 1 で用いた原料のうち 0.81% 塩化カルシウム水溶液 72.2 kg の代わりにイオン交換水 71.7 kg を用いた以外は比較例 1 と同様の方法により 4 A 型ゼオライトを合成した。得られた 4 A 型ゼオライトの粉末を SEM を用いて 1000 倍の SEM 像の撮影を行った (図 8 (a))。図 8 (a) をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図 8 (b) に示す。得られたゼオライトの物性を表 1 に示す。

## 【0086】

## 比較例 3 ~ 5

比較例 3 として市販の 4 A ゼオライト (トヨビルダー、東ソー社製)、比較例 4 として 4 A ゼオライト (合成ゼオライト、日本ビルダー社製)、比較例 5 として 4 A ゼオライト (SILTON B、水澤化学社製)、それぞれの粉末を SEM を用いて 1000 倍の SEM 像の撮影を行った (図 9 (a)、図 10 (a)、図 11 (a))。これらの図をもとに、デジタイザーで測定した凝集粒径の分布を図 9 (

b)、図 1 0 (b)、図 1 1 (b) に示す。得られたゼオライトの物性を表 1 に示す。

・【0 0 8 7】

【表 1】

	一次粒子径 平均一次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	凝集粒径			セライト単体のがわ/交換能		JIS K 5101 法による吸 油能 ( $\text{mL}/100\text{g}$ )	結晶型
		平均凝集粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{m}$ )	変異係数 (%)	1分後の がわ/交換能 ( $\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ )	10分後の がわ/交換能 ( $\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ )		
実施例 1	0.8	6.60	1.85	28.0	196	221	90	4 A
実施例 2	0.8	8.07	1.76	21.8	208	229	95	4 A
実施例 3	0.8	0.88	0.11	12.5	217	229	90	4 A
比較例 1	0.8	6.53	3.31	50.7	120	209	75	4 A
比較例 2	1.5	8.91	5.90	66.2	109	207	70	4 A
比較例 3	1.8	5.44	1.66	30.5	107	208	45	4 A
比較例 4	1.8	3.95	1.31	33.2	85	194	50	4 A
比較例 5	1.8	8.50	4.06	47.7	90	197	58	4 A

【0088】

表 1 の結果より、実施例 1 ～ 3 で得られたゼオライトは、いずれも比較例 1 ～ 5 のものよりもカチオン交換能に優れていることがわかる。

また、実施例 1 ～ 3 より、ゼオライトを分級、粉碎して変異係数を低減させる程、カチオン交換能、特に 1 分後のカチオン交換能が高くなることがわかる。

【 0 0 8 9 】

#### 実施例 4

下記の手順にて実施例 1 で得られた 4 A 型ゼオライトを含有したベース顆粒群を調製した。ベース顆粒群の配合組成は表 2 に示した通りである。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(A) 平均凝集粒径が $5\mu\text{m}$ 以下でかつ凝集粒径分布の変異係数が29%以下のゼオライト	実施例 1 記載のゼオライト 28重量部	実施例 2 記載のゼオライト 12重量部	実施例 3 記載のゼオライト 12重量部	-	-	-
(B) 水溶性ポリマー	ポリアクリル酸ナトリウム	14重量部	14重量部	14重量部	14重量部	14重量部
(C) 水溶性無機塩	硫酸ナトリウム	23重量部	23重量部	23重量部	23重量部	23重量部
	塩化ナトリウム	8重量部	8重量部	8重量部	8重量部	8重量部
	炭酸ナトリウム	27重量部	27重量部	27重量部	27重量部	27重量部
(D) 界面活性剤	0 重量部 (添加せず)					
その他	(A) 以外のゼオライト	-	比較例 3 記載の市販ゼオライト 16重量部	比較例 3 記載の市販ゼオライト 28重量部	比較例 4 記載の市販ゼオライト 28重量部	比較例 5 記載の市販ゼオライト 28重量部
	水分 (重量%)	1.2	1.2	0.8	1.8	3.5
	ベース顆粒群の物性	217	149	164	131	109
	3分後のイオン交換能 ( $\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ )	249	199	217	186	161
洗剤粒子群の洗浄性能		50	45	50	35	30
洗浄率(%)		50	45	50	35	30

【0091】

イオン交換水を200mmの長さの攪拌羽根を有した混合槽（容量：180L）に添加し、攪拌しながら加熱した。水温が55℃に達した後に、炭酸ナトリウム（デンス灰、セントラル硝子社製）を添加し、次に硫酸ナトリウム（無水中性ボウ硝、四国化成社製）を添加して15分間攪拌した。その後40%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液（重量平均分子量10000、花王（株）製）を添加し、次



いで塩化ナトリウム（やき塩、日本製塩社製）を添加して15分間攪拌した後、実施例1で得られた4A型ゼオライトを添加し、30分間攪拌して均質なスラリー（水分量53重量%）60kgを得た。このスラリーを噴霧乾燥して水分量1.2%のベース顆粒群を得た。

## 【0092】

次に以下の手順で洗剤粒子群を調製した。

80℃の温度下でポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲン108KM、花王（株）製）10.5重量部、ポリエチレングリコール（K-PEG6000、花王（株）製）0.4重量部、パルミチン酸ナトリウム2重量部に相当するパルミチン酸（ルナックP-95、花王（株）製）及びLAS-Na12.5重量部に相当するLAS酸前駆体（ネオパックスFS、花王（株）製）、並びに中和剤として水酸化ナトリウム水溶液を混合することにより、界面活性剤含有混合液を調製した。次に、レディゲミキサー（容量20L、松坂技研社製）に先に調製したベース顆粒群50重量部を投入して、攪拌しながら、界面活性剤含有混合液をベース顆粒群に吹きかけた。その後結晶性珪酸塩（SKS6、クラリアント社製）10重量部、市販ゼオライト（トヨビルダー、東ソー社製）7重量部を添加して洗剤粒子群を得た。

以下、得られたベース顆粒群と洗剤粒子群の物性を表2に示す。

## 【0093】

## 実施例5

下記の手順にて実施例2で得られた4A型ゼオライトを含有したベース顆粒群を調製した。ベース顆粒群の配合組成は表2に示した通りである。

イオン交換水を実施例4と同じ混合槽に加え、実施例2で得られたゼオライトの水スラリー（20重量%スラリー）を添加し、攪拌しながら加熱した。水温が55℃に達した後に、炭酸ナトリウム（デンス灰、セントラル硝子社製）を添加し、次に硫酸ナトリウム（無水中性ボウ硝、四国化成社製）を添加して15分間攪拌した。その後40%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液（重量平均分子量1000、花王（株）製）を添加した。塩化ナトリウム（やき塩、日本製塩社製）を添加して15分間攪拌した後、比較例3で用いた市販ゼオライト（トヨビルダー

、東ソー社製）を添加し、30分間攪拌して均質なスラリー（水分量53重量%）60kgを得た。このスラリーを噴霧乾燥して水分量1.2%のベース顆粒群を得た。

次に、得られたベース顆粒群を用いた以外は、実施例4と同様にして洗剤粒子群を調製した。

#### 【0094】

##### 実施例6、比較例6～8

実施例6として実施例3で得られたゼオライトを用いた以外は、実施例5と同様の方法でベース顆粒群及び洗剤粒子群を調製した。また、比較例6として比較例3に記載の市販ゼオライト（トヨビルダー、東ソー社製）、比較例7として比較例4に記載の市販ゼオライト（合成ゼオライト、日本ビルダー社製）、比較例8として比較例5に記載の市販ゼオライト（SILTONB、水澤化学社製）をそれぞれ用いた以外は、実施例4と同様にしてベース顆粒群及び洗剤粒子群を調製した。

#### 【0095】

表2の結果より、実施例4～6で得られたベース顆粒群のカチオン交換能及び洗剤粒子群の洗浄性能は、いずれも比較例6～8のものと比較して高いものであった。

#### 【0096】

また、比較例4と比較例5の市販ゼオライトは、ゼオライトそのものののカチオン交換能は表1に示したようにほぼ同等である。しかしながらそれらを配合したベース顆粒群（比較例7と比較例8）のベース顆粒のカチオン交換能には明らかな違いがあり、比較例4のゼオライトを配合したもののほうが優れている。これは両ゼオライトの凝集粒径分布の違いを反映したものであり、比較例4（凝集粒径分布の変異係数が33.3%）のほうが、比較例5（凝集粒径分布の変異係数が47.7%）よりも凝集粒径分布が均一なゼオライトであることから、それを配合したベース顆粒群のカチオン交換能が向上したわけである。このようにベース顆粒群の性能向上には凝集粒径分布が均一なゼオライトを配合することが有効であり、本発明の実施例の結果がそれを裏付けている。

【 0 0 9 7 】

【発明の効果】

本発明の凝集粒径分布の均一なゼオライトを含有するベース顆粒群は、カチオン交換能に優れたものであるため、該ベース顆粒群を含有した洗剤粒子群に配合することで、カチオン交換能の高い洗剤が得られ、洗浄性能を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、1000倍で撮影した本発明ゼオライトのSEM象を示す。

【図 2】

図 2 は、図 1 中の四角の枠で囲んだ部分を拡大した5000倍のSEM像であり、一次粒子（小さな丸で囲んだ部分）の集合体である凝集粒子（大きな丸で囲んだ部分）を示す。

【図 3】

図 3 は、本発明ゼオライトの攪拌合成装置の概略説明図を示す。

【図 4】

図 4（a）は、実施例 1 で得られたゼオライトの1000倍のSEM像であり、図 4（b）は、実施例 1 で得られたゼオライトの平均凝集粒径の分布図を示す。

【図 5】

図 5（a）は、実施例 2 で得られたゼオライトの1000倍のSEM像であり、図 5（b）は、実施例 2 で得られたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 6】

図 6（a）は、実施例 3 で得られたゼオライトの1000倍のSEM像であり、図 6（b）は、実施例 3 で得られたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 7】

図 7（a）は、比較例 1 で得られたゼオライトの1000倍のSEM像であり、図 7（b）は、比較例 1 で得られたオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 8】

図 8（a）は、比較例 2 で得られたゼオライトの1000倍のSEM像であり、図

8 (b) は、比較例 2 で得られたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 9】

図 9 (a) は、比較例 3 で用いたゼオライトの 1000 倍の SEM 像であり、図 9 (b) は、比較例 3 で用いたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 10】

図 10 (a) は、比較例 4 で用いたゼオライトの 1000 倍の SEM 像であり、図 10 (b) は、比較例 4 で用いたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【図 11】

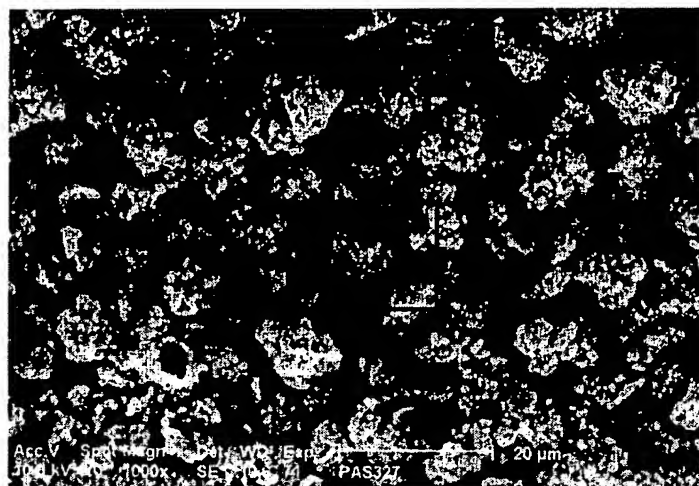
図 11 (a) は、比較例 5 で用いたゼオライトの 1000 倍の SEM 像であり、図 11 (b) は、比較例 5 で用いたゼオライトの凝集粒径の分布図を示す。

【符号の説明】

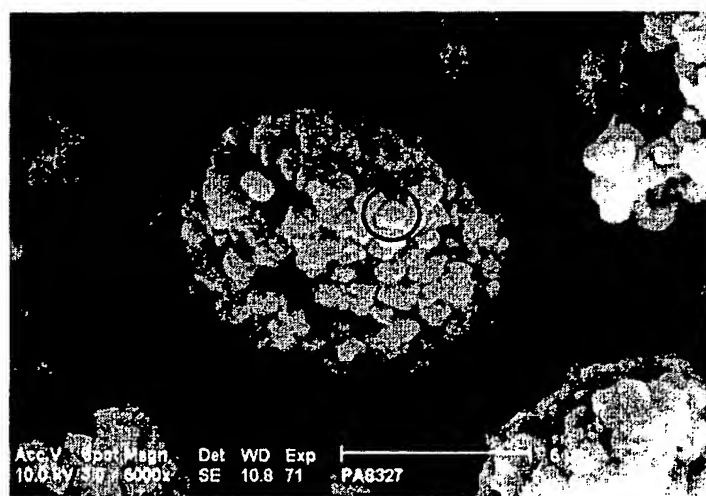
- 1 原料槽
- 2 送液ポンプ
- 3 反応槽
- 4 攪拌機
- 5 混合機
- 6 循環ライン
- 7 原料供給ライン
- 8 攪拌羽根

【書類名】 図面

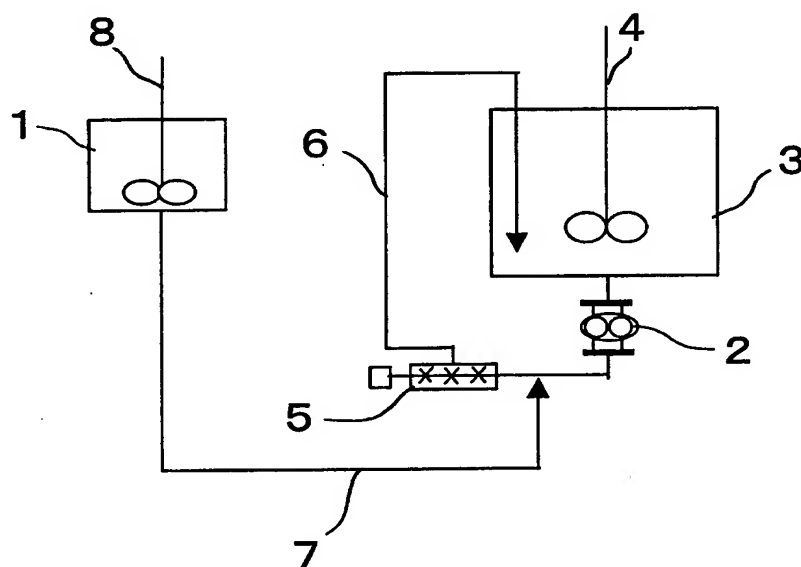
【図 1】



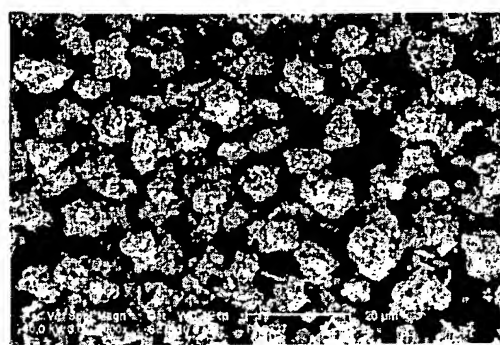
【図 2】



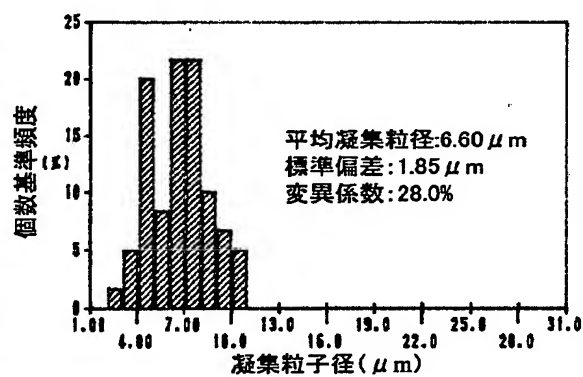
【図 3】



【図 4】

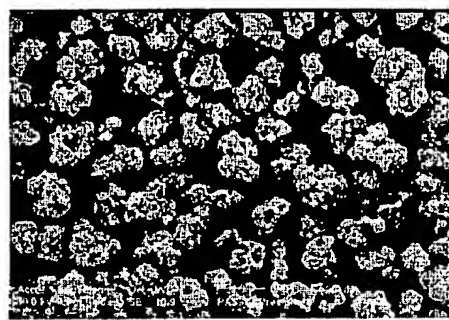


(a)

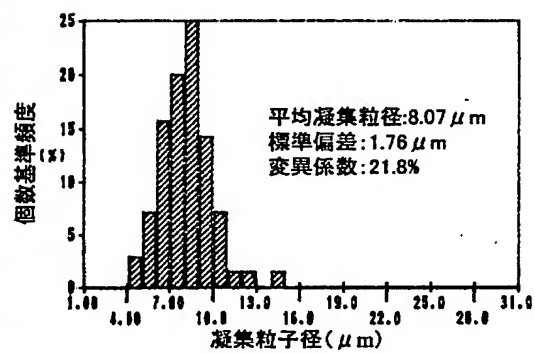


(b)

【図 5】

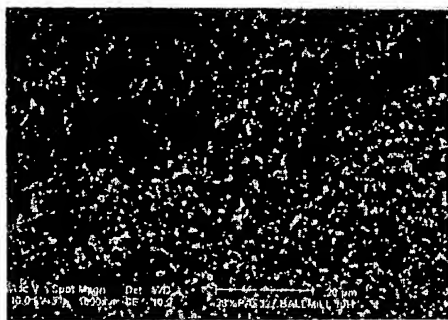


(a)

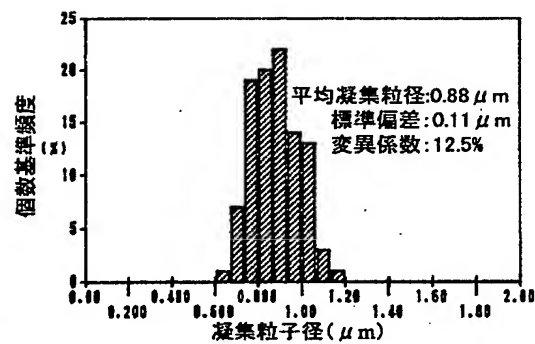


(b)

【図 6】

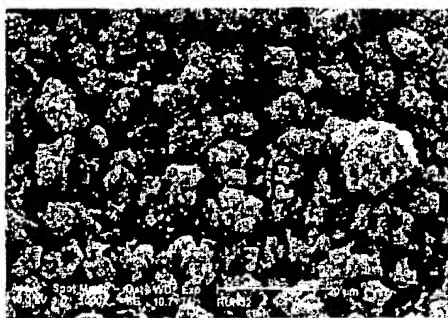


(a)

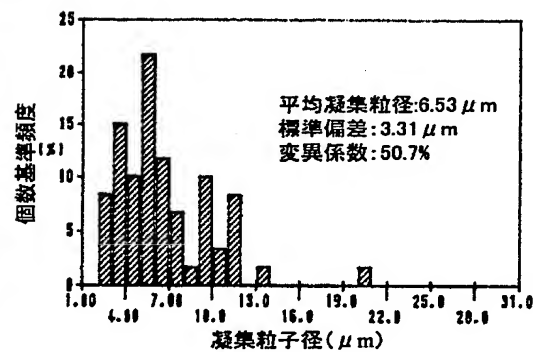


(b)

【図 7】

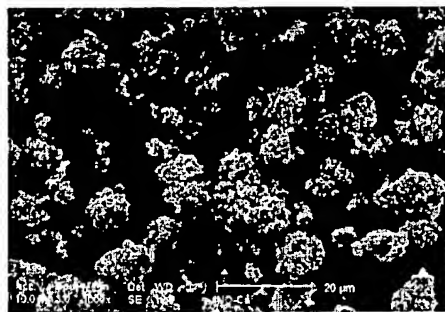


(a)

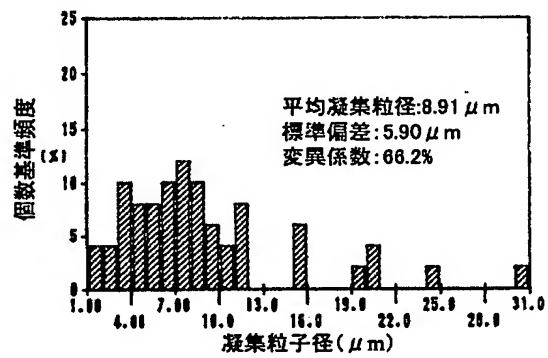


(b)

【図 8】

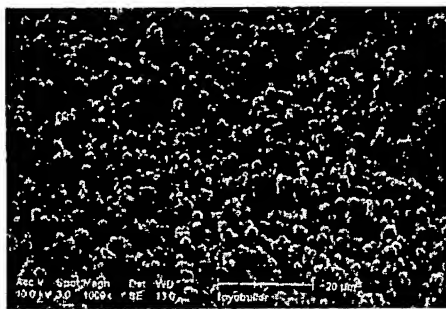


(a)

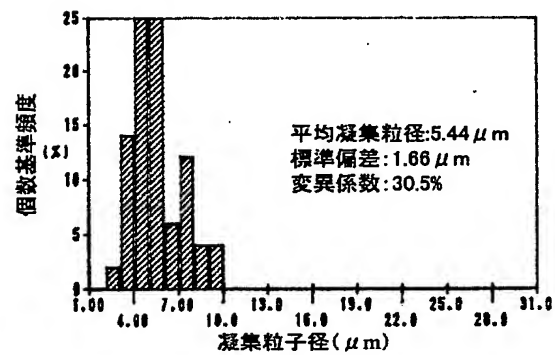


(b)

【図 9】

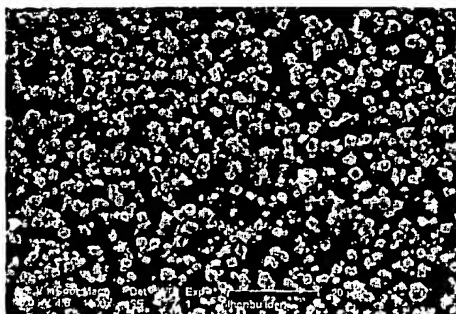


(a)

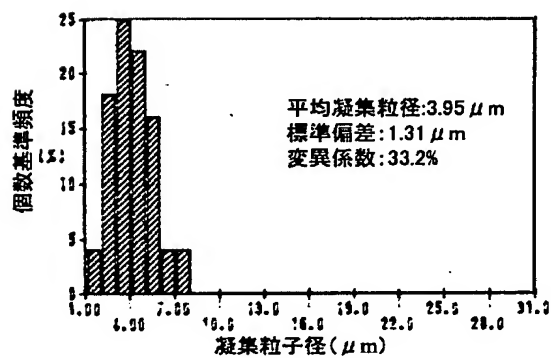


(b)

【図 10】



(a)



(b)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

カチオン交換能に優れたベース顆粒群、及び該ベース顆粒群の製造方法、該ベース顆粒群の製造方法に使用する衣料用洗剤配合用ゼオライト、並びに洗浄性能に優れた洗剤粒子群を提供すること。

【解決手段】

(A) 平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が  $29\%$  以下であるゼオライト、(B) 水溶性ポリマー、(C) 水溶性塩類、及び (D)  $5$  重量%以下の界面活性剤を含有してなるスラリーを噴霧乾燥して得られる、界面活性剤担持用ベース顆粒群、該ベース顆粒群を含む洗剤粒子群、平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が  $29\%$  以下である衣料用洗剤配合用ゼオライト、並びに (A) 平均凝集粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以下でかつ、凝集粒径分布の変異係数が  $29\%$  以下であるゼオライトを  $1 \sim 90$  重量%、(B) 水溶性ポリマーを  $2 \sim 25$  重量%、(C) 水溶性塩類を  $5 \sim 75$  重量%、(D) 界面活性剤を  $0 \sim 5$  重量%配合して得られる界面活性剤担持用ベース顆粒群の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社